

مقاله پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان

دوره ۱۵، اسفند ۱۳۹۵، ۱۱۰۶-۱۰۹۵

حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب صنایع نساجی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کاتالیست نوظهور پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم

قربان عسگری^۱، سمیه اکبری^۲، جواد فردمال^۳، حلیمه الماسی^۴، زهرا دارایی^۵

دریافت مقاله: ۹۵/۲/۱۲ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۱۰/۱۲ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۱۱/۹ پذیرش مقاله: ۹۵/۱۱/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های شیمیایی مورد استفاده در فاضلاب نساجی، علاوه بر پیامدهای زیست‌محیطی، دارای اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی نیز می‌باشند. متیلن‌بلو اثرات مضر بر موجودات زنده در مدت زمان کوتاه مواجهه دارد. هدف از این مطالعه بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری از فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم با بهره‌گیری از مدل آماری Taguchi بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بود که در یک راکتور ازن‌زنی ناپیوسته صورت گرفت. پامیس با ال‌ک استاندارد ASTM (American Society for Testing and Materials) با مش ۷۰ دانه‌بندی گردید و اصلاح آن با نیترات منیزیم صورت گرفت. تأثیر ۴ پارامتر شامل زمان واکنش، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب و pH اولیه در ۴ سطح مختلف به کمک طرح ماتریکس ترکیبی L-16 روش Taguchi مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقی‌مانده آلاینده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۳ نانومتر قرائت گردید. آنالیز داده‌ها بر اساس آنالیز واریانس یک‌طرفه و محاسبه میزان S/N (signal-to-noise) انجام شد.

یافته‌ها: طبق نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها، شرایط بهینه حذف رنگ متیلن‌بلو در زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH برابر ۱۰، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز کاتالیزور برابر ۰/۷ گرم بر لیتر به دست آمد. در این شرایط راندمان حذف رنگ ۹۸٪ گزارش شد. بر اساس نتایج حاصل از میزان S/N از بین عوامل مورد بررسی، بیشترین میزان تأثیر مربوط به زمان تماس با ۵/۱۸٪ و کمترین تأثیر مربوط به pH با ۳/۸ درصد مشارکت بود.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند ازن‌زنی با پامیس اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان یک گزینه پیشنهادی در کاهش غلظت متیلن‌بلو از پساب فاضلاب نساجی مؤثر باشد.

واژه‌های کلیدی: ازن‌زنی کاتالیزوری، متیلن‌بلو، نیترات منیزیم، پامیس

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارشناس آزمایشگاه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی البرز، کرج، ایران

۳- دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، مرکز تحقیقات علوم مدلسازی بیماری‌های غیرواگیر، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران

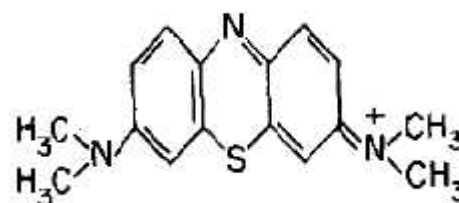
۵- (نویسنده مسئول) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تلفن: ۰۲۶-۳۳۳۰۹۰۰۱، دورنگار: ۰۲۶-۳۳۳۰۹۰۰۱، پست الکترونیکی: s.akbari26@yahoo.com

مقدمه

رنگ‌ها جزء اولین آلاینده‌هایی هستند که در آب تشخیص داده می‌شوند. وجود مواد رنگ‌زای آلی به علت عدم اجازه نفوذ نور به داخل آب، اختلال در عملکرد فتوسنتز و کاهش انتقال اکسیژن به داخل آب، بروز پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده و اثرات سمی، صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌نماید [۱].

متیلن‌بلو (Methylene blue) یک ترکیب آروماتیک چندحلقه‌ای است که به‌طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱). تماس با متیلن‌بلو سوزش چشم را سبب می‌گردد که همین امر، آسیب دائمی و جبران‌ناپذیری را در چشم انسان‌ها و حیوانات در تماس طولانی‌مدت ایجاد می‌کند. ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، دردهای عضلانی و متهوگلوبینا از علائم مسمومیت با این رنگ است [۱-۲].



شکل ۱- ساختار مولکولی متیلن‌بلو/۶

حذف رنگ از فاضلاب صنعتی با روش‌های تجزیه بیولوژیکی، ترسیب، کوآگولاسیون شیمیایی، جذب سطحی و تجزیه نوری امکان‌پذیر است [۳-۴].

اکسیداسیون پیشرفته، مؤثرترین روش برای حذف باقی‌مانده رنگ در فاضلاب نساجی و کاهش

آلاینده‌های مقاوم به تصفیه است. این فرایند بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل است که پتانسیل اکسیداسیون بالایی در تجزیه وسیعی از آلودگی‌ها دارد [۵]. ازن به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی می‌تواند بسیاری از آلاینده‌های جزئی و مقاوم موجود در محیط‌های آبی را حذف کند؛ ولی به دلیل حلالیت کم، اکسیداسیون و تولید محصولات جانبی کاربرد آن با محدودیت‌هایی مواجه شده است. در ازن‌زنی کاتالیزوری یک ماده جامد افزوده می‌شود که با تجزیه ازن و ایجاد رادیکال‌های فعال به‌عنوان کاتالیست عمل می‌کند [۶]. ذرات پامیس به علت عدم ارتباط در بیشتر منافذ در شبکه داخلی خود دارای نفوذپذیری کمی می‌باشند و این ذرات بسته به نوع مواد اولیه، اندازه ذرات و مدت زمان تماس با آب و تداخل آن ممکن است در آب شناور شوند [۷].

همچنین نانوذرات نیترات منیزیم به دلیل واکنش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا می‌تواند برای اصلاح پامیس استفاده شود [۸].

Asgari و همکاران در مطالعه‌ای بیان نمودند که استفاده از پامیس به‌عنوان کاتالیزور سرعت تجزیه اسید هیومیک را ۸ برابر افزایش می‌دهد و در نتیجه دوز مورد نیاز ازن جهت حذف آلاینده کاهش می‌یابد [۹]. در بررسی دیگری که توسط Yuan و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای حذف کلرونیتروبنزن با استفاده از پامیس پوشش‌داده‌شده با هیدروکسید روی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری انجام شد، نشان داده شده است که کاربرد کاتالیست، راندمان فرایند

ازن زنی را به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد [۱۰].

طرح آزمایش Taguchi از جمله روش‌های آماری است که قادر است حالت بهینه‌ای از فرایند تولید و یا شرایط موردنظر را با توجه به متغیرهای مورد بررسی، حتی اگر آزمایش انجام شده موجود نباشد، پیش‌بینی نماید [۱۱]. Anbia و همکاران در سال ۲۰۱۱ فرایند کربن اصلاح شده برای حذف سرب و جیوه از محلول‌های آبی با استفاده از روش Taguchi را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنها حاکی از اثربخشی این فرایند در حذف فلزات سنگین و کارایی روش بهینه‌سازی Taguchi در به دست آوردن شرایط بهینه بود [۱۲]. با توجه به تأثیر منفی رنگ حاصل از صنایع نساجی در عملکرد میکروارگانیسم‌ها و مسائل زیباشناختی این فاضلاب‌ها باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه شوند. تلاش‌های بسیاری در سراسر دنیا برای یافتن فرایندی مؤثر جهت پیش تصفیه برای کاربرد فرایندهای بیولوژیکی و یا یک گزینه مستقل متمرکز شده است [۱۳]. لذا این مطالعه با هدف بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن‌بلو با ازن‌زنی کاتالیزوری با پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم از فاضلاب نساجی با مدل آماری Taguchi انجام شد.

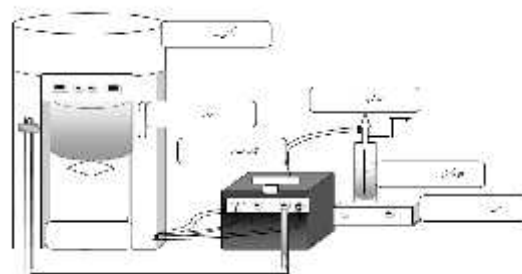
مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه آزمایشگاهی بود که به صورت سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی

همدان در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه رنگ (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۵۰ میلی گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰، ۵، ۱۰، ۱۵ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۸، ۱۰)، دوز پامیس اصلاح شده (۰/۷، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱ گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت [۱۴].

در مرحله اول به منظور بررسی تأثیر کاتالیزور استفاده شده در تجزیه ازن، یک گازشوی به حجم ۵۰۰ سی سی طراحی و ساخته شد (شکل ۲). این گازشوی از جنس پیرکس و به شکل استوانه و دارای دو روزنه در بالای آن بود که یکی به منظور ورود ازن و دیگری به منظور تخلیه گاز خروجی ساخته شدند. به منظور پخش بهتر ازن در آب مقطر در این گازشوی یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن نصب شد. جهت انجام کلیه آزمایش‌ها ابتدا پودر رنگ موردنظر در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد درون فور به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و محلول استوک ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آماده گردید و سپس محلول‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به صورت روزانه از محلول استوک تهیه شده و pH نمونه با استفاده از اسیدسولفوریک و سود یک نرمال تنظیم شد [۶]. جهت تأمین گاز ازن از ژنراتور ARDA ساخت کشور فرانسه مدل COG-1A با دبی اکسیژن ورودی ۵ میلی لیتر در دقیقه استفاده شد. سنجش غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر (DR 5000، ساخت کشور آلمان) و بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۶۶۳ نانومتر از طریق اسکن و

رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج انجام گرفت.



شکل ۲- شماتیک راکتور مورد استفاده در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی

نمونه پامیس مورد استفاده در این تحقیق توسط شرکت افروند توسکا در ایران و از معادن زئولیت شهرستان سمنان تهیه گردید. این نمونه‌ها ابتدا خرد شده و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با اندازه مش ۶۰-۷۰ دانه‌بندی شدند. جهت تعیین ترکیب پامیس خام و اصلاح شده با نیترات منیزیم، از تکنیک پرتو ایکس (X-Ray) (Fluorescence Spectroscopy) در محدوده ۶۰-۲۰ درجه و در دانشگاه همدان استفاده شد.

ابتدا ۵۲/۵۵ گرم نیترات منیزیم در یک لیتر آب مقطر حل شد سپس ۳ میلی‌لیتر سود ۱ نرمال به محلول اضافه شد و در مرحله بعد ۵۰ گرم پامیس دانه‌بندی شده در مدت ۱ ساعت توسط شیکر (IKA-130، ساخت کشور لهستان) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه با محلول مذکور مخلوط گردید. پامیس جداشده در فور با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و پس از

خنک شدن در دسیکاتور در کوره الکتریکی (Mettler-JEB، ساخت کشور آلمان) با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت اصلاح گردید [۱۲].

pH_{pzc} (Point of Zero Charge) به‌عنوان یکی از مهمترین خصوصیات کاتالیزور تعیین شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول نمک طعام ۰/۰۱ نرمال را در ۶ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و pH محلول با استفاده از اسید و سود در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از پامیس به هرکدام از ارلن‌ها اضافه گردید. ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از صاف‌سازی با استفاده از pH متر دیجیتالی (Jenway-4520، ساخت کشور آلمان) قرائت گردید. از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی نقطه pH_{ZPC} پامیس تعیین شد. همچنین تأثیر عوامل مداخله‌گر در تولید رادیکال هیدروکسیل (۵ میلی‌مول ترت‌بوتانل) در شرایط بهینه در حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت [۶].

در این تحقیق به منظور بررسی عملکرد کاتالیست پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ، تأثیر ۴ پارامتر در نظر گرفته شد که سطوح انتخابی هر یک از آن‌ها برای ارائه به روش Taguchi در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- آرایه‌ها و سطوح مختلف انتخاب شده برای طرح آزمایش حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی

عامل (آرایه)	پارامترهای مؤثر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
آرایه اول	زمان واکنش (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
آرایه دوم	غلظت آلاینده (میلی‌گرم در لیتر)	۱۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
آرایه سوم	دوز کاتالیزور (گرم)	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۷
آرایه چهارم	pH	۲	۴	۸	۱۰

و دقیق تر نتایج از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت علامت هر اثر (S) به اثرات ناشی از خطا (N) تعریف می شود، استفاده می گردد. نسبت S/N به صورت معادله ذیل محاسبه می گردد. بر این اساس سطح معنی داری میزان S/N بر اساس هر چه بزرگ تر - بهتر انتخاب گردید [۱۱].

$$M_{S/N} = M_{Factor-I}^{Level-i} = \frac{1}{n_{II}} \sum_{j=1}^{n_{II}} \left[\left(\frac{S}{N} \right)_{Factor-I}^{Level-i} \right]_j$$

روش پیشنهادی طراحی آزمایش به روش Taguchi "L16" می باشد که ۱۶ آزمایش پیشنهادی به روش Taguchi با ۲ بار تکرار انجام گرفت و در نهایت میانگین نتایج آزمایش ها توسط نرم افزار Minitab 16 جهت تعیین شرایط بهینه حذف مشخص گردید. جدول ۲ ترکیب ریز آزمایش های طراحی شده با مدل آماری Taguchi را نشان می دهد. در روش Taguchi برای تحلیل آماری

جدول ۲- طراحی آزمایش های حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی بر اساس روش Taguchi

شماره آزمایش	آرایه اول	آرایه دوم	آرایه سوم	آرایه چهارم
۱	۵	۱۰	۰/۱	۳
۲	۵	۵۰	۰/۳	۵
۳	۵	۱۰۰	۰/۵	۸
۴	۵	۲۰۰	۰/۷	۱۰
۵	۱۰	۱۰	۰/۳	۱۰
۶	۱۰	۵۰	۰/۱	۸
۷	۱۰	۱۰۰	۰/۷	۵
۸	۱۰	۲۰۰	۰/۵	۳
۹	۱۵	۱۰	۰/۵	۵
۱۰	۱۵	۵۰	۰/۷	۳
۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۱	۱۰
۱۲	۱۵	۲۰۰	۰/۳	۸
۱۳	۲۰	۱۰	۰/۷	۸
۱۴	۲۰	۵۰	۰/۵	۱۰
۱۵	۲۰	۱۰۰	۰/۳	۳
۱۶	۲۰	۲۰۰	۰/۱	۵

نتایج

یعنی زمان بهینه ۱۵ دقیقه به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس یک طرفه، این پارامتر از لحاظ تأثیرگذار بودن به میزان ۷۱/۱۵٪ در مکان اول پارامترهای انتخابی قرار گرفت.

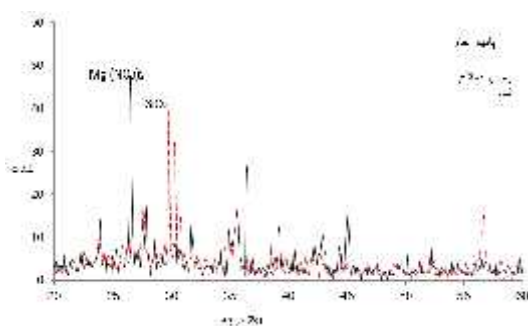
در این مطالعه پارامتر زمان به عنوان اولین آرایه در نظر گرفته شد. همان گونه که در جدول ۳ و نمودار ۱ مشخص است نسبت S/N این پارامتر برابر ۳/۴ و در سطح سوم

غلظت اولیه رنگ نیز در ۴ سطح و به عنوان دومین آرایه انتخاب گردید. بهترین غلظت بر اساس مدل فوق ۵۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب گردید. این آرایه با نسبت S/N برابر ۳/۲ در غلظت فوق و با سهم مشارکتی ۵۷/۰۹٪ از لحاظ تأثیرگذار بودن در حذف رنگ در اولویت دوم قرار گرفت. مقادیر مختلف دوز کاتالیست به عنوان سومین آرایه در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج به دست آمده در جدول ۳ این آرایه با نسبت S/N برابر ۳/۱ در غلظت بهینه دوز جاذب به میزان ۰/۷ گرم بر لیتر، در مکان سوم تأثیرگذاری و با سهم مشارکتی ۲۸/۸۹٪ جای گرفت. طبق

آنالیز آماری نشان داده شده در جدول ۳، نسبت S/N برابر ۲/۶ است که بر این اساس میزان بهینه pH برابر ۱۰ به دست آمد. این پارامتر در آخرین اولویت تأثیرگذاری قرار گرفت. همچنین بر اساس نمودار ۲ میزان pH_{ZPC} پامیس اصلاح شده برابر با ۱۰/۷۵ تعیین شد. همان طور که در نمودار ۳ نشان داده شده است اضافه کردن ترتوتانول باعث متوقف کردن اکسیداسیون و در نتیجه کاهش راندمان می شود؛ به عنوان مثال درصد حذف رنگ از ۹۸٪ به ۵۳٪ کاهش می یابد. XRD پامیس خام و پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم در نمودار ۴ آورده شده است.

جدول ۳- نتایج میزان حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی و محاسبه میزان S/N

شماره آزمایش	راندمان ۱ (%)	راندمان ۲ (%)	S/N ₁	S/N ₂	S/N ₃	S/N _۴	میانگین S/N
۱	۹۱	۹۳	۲۷/۳۹	۳۸/۶۲	۳۷/۶۲	۳۶/۵۴	۳۸/۰۲
۲	۹۲	۸۰	۳۹/۲۲	۳۹/۲۱	۳۸/۸۲	۳۵/۶۲	۳۸/۲۲
۳	۷۷	۷۶	۳۹/۲۲	۳۹/۴۱	۳۷/۹۱	۳۸/۸۳	۳۸/۸۵
۴	۸۰	۵۹	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۹۷	۳۸/۴۵	۳۹/۱۱
۵	۹۰	۹۳	۳۹/۲۷	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۳
۶	۹۴	۸۹	۳۸/۶۲	۳۹/۲۱	۳۹/۴۱	۳۹/۷۷	۳۹/۲۶
۷	۹۰	۸۵	۳۸/۶۷	۳۸/۸۲	۳۷/۹۱	۳۸/۹۷	۳۸/۳۴
۸	۶۲	۵۹	۳۶/۵۴	۳۵/۶۲	۳۸/۸۳	۳۶/۴۵	۳۷/۳۶
۹	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۹/۲۱	۳۷/۹۱	۳۸/۴۵	۳۸/۷۱
۱۰	۹۴	۹۳	۳۸/۶۲	۳۹/۲۲	۳۸/۸۳	۳۸/۹۷	۳۸/۹۲
۱۱	۷۵	۸۳	۳۷/۶۷	۳۵/۶۲	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۰۷
۱۲	۸۷	۸۸	۳۶/۵۴	۳۸/۸۲	۳۹/۴۱	۳۹/۲۲	۳۸/۵
۱۳	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۵/۶۲	۳۹/۴۱	۳۸/۹۷	۳۸/۳۲
۱۴	۹۷	۹۸	۳۸/۶۲	۳۸/۸۲	۳۹/۰۲	۳۸/۳۵	۳۸/۷۱
۱۵	۸۶	۹۲	۳۷/۶۷	۳۹/۲۱	۳۸/۸۳	۳۹/۲۲	۳۸/۷۴
۱۶	۸۰	۸۸	۳۶/۵۴	۳۹/۲۲	۳۷/۰۶	۳۹/۷۷	۳۸/۳۶

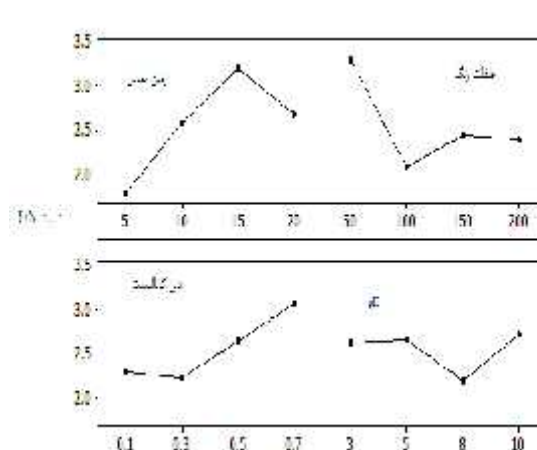


نمودار ۴- XRD پامیس خام و پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ متیلن بلو در تصفیه فاضلاب نساجی

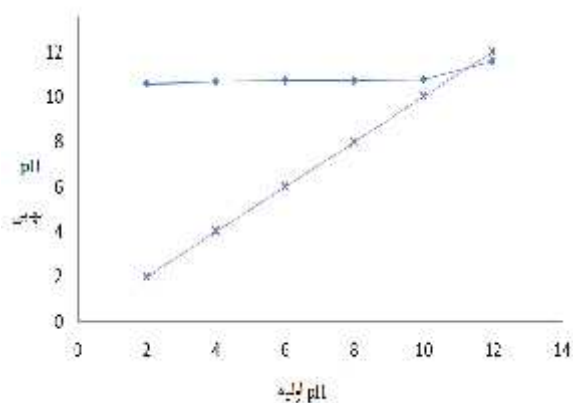
بحث

زمان واکنش از پارامترهای تأثیرگذار در فرایندهای ازن زنی است. طبق نتایج حاصل، با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. یکی از روش های اکسیداسیون پیشرفته، فرایند ازن زنی کاتالیزوری است که در این فرایند رادیکال هیدروکسیل به دلیل واکنش پذیری و پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالاتر، به صورت غیرانتخابی با مواد آلی واکنش می دهد. با گذر زمان تخریب ازن جهت تولید گونه های رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد. با افزایش گونه های اکسیدکننده امکان تماس و تخریب بیشتر آلاینده با رادیکال هیدروکسیل فراهم می آید و در نتیجه سبب افزایش بازده حذف و افزایش راندمان واکنش ایجاد می گردد [۱۵].

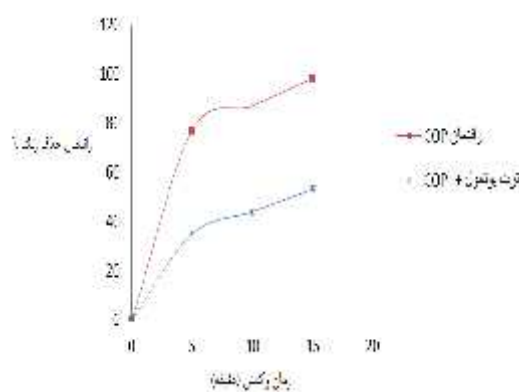
در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه رنگ متیلن بلو کارایی حذف کاهش می یابد. این موضوع را این گونه می توان توصیف کرد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، مولکول های رنگ در راکتور تجمع می یابند. این در حالی است که دوز ازن و رادیکال های هیدروکسیل تولیدی ثابت می باشد؛ لذا پیشنهاد می شود از طریق افزایش دبی ازن زنی یا افزایش زمان ازن زنی، دوز ازن برای



نمودار ۱- نتایج نسبت S/N پارامترهای مؤثر بر حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی



نمودار ۲- تعیین pH_{zpc} پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی



نمودار ۳- تأثیر میزان راباینده رادیکال تری بوتانول بر بازده حذف رنگ متیلن بلو از فاضلاب نساجی (pH=10 زمان ۱۵ دقیقه، غلظت رنگ ۵۰ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیز ۰/۷ گرم بر لیتر، غلظت راباینده رادیکال ۵ میلی مول)

اکسیداسیون ترکیبات واسط تولیدی ناشی از تجزیه رنگ افزایش یابد [۱۶]. نتایج به دست آمده از مطالعه Moussavi و همکارش در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ با ازن زنی کاتالیستی با نانوکریستال های اکسید منیزیم، تأثیرگذار بودن این پارامتر را تأیید می نماید [۱۳].

بر اساس نتایج به دست آمده در نمودار ۱ با افزایش دوز کاتالیزور راندمان رنگ افزایش می یابد. افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی کاتالیزور و سایت های فعال برای تجزیه ازن می شود و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می یابد. دوز بهینه کاتالیزور در ازن زنی کاتالیزوری بستگی به نوع کاتالیزور، واکنش دهنده و شرایط واکنش دارد [۱۷]. نتایج به دست آمده از مطالعه QI و همکارش در بررسی ارتباط بین فعالیت کاتالیستی اکسید آلومینیوم و چگالی گروه های هیدروکسیل موجود در سطح اکسیدهای جامد فلزی ارتباط مستقیم بین دوز کاتالیزور و راندمان ازن زنی را تأیید می کند [۱۸].

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، pH است که در سیستم های ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن نقش بسزایی در تجزیه ازن و تعیین ویژگی های سطح کاتالیست دارد. در این آزمایش با افزایش pH راندمان حذف رنگ متیلن بلو افزایش یافت. در ازن زنی کاتالیزوری در شرایط اسیدی، سه فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و اکسیداسیون غیرمستقیم در حذف رنگ دخالت دارند. در شرایط قلیایی، بالا بودن راندمان به دلیل اکسیداسیون غیرمستقیم و تولید رادیکال هیدروکسیل است [۱۹]. رادیکال هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بالاتری از ازن دارد. ترکیب شیمیایی رنگ

نقش مهمی در تعیین مسیر اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم به وسیله ازن یا رادیکال هیدروکسیل دارد [۶].

pH_{ZPC} پامیس اصلاح شده برابر با ۱۰/۷۵ تعیین گردید. در pH بالاتر از pH_{ZPC} گروه های عاملی در سطح پامیس تجزیه می شوند و این باعث افزایش خاصیت هسته دوستی گروه های عاملی و افزایش سرعت واکنش ازن می شود. از دست دادن الکترون در این گروه های عاملی اسیدی باعث انتقال الکترون به مولکول ازن و پیشرفت واکنش و تبدیل ازن به رادیکال بسیار فعال در سطح پامیس می شود [۱۷].

در تحقیقات Erol و همکارش در بررسی تأثیر ازن زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای باندشده غیرقطبی نیز مشخص شد که به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل، کارایی حذف رنگ در pH قلیایی بیشتر از اسیدی بوده است [۲۰]. بر اساس این نتایج، رادیکال هیدروکسیل غالب در واکنش می باشد. در حالت عادی و در غیاب عوامل مداخله گر، ازن بر سطح اکسید فلزی جذب می شود و با گروه های هیدروکسیل سطح کاتالیست واکنش می دهد که این واکنش به عنوان واکنش اولیه و کلیدی در تولید رادیکال های هیدروکسیل فعال تلقی می گردد [۵].

در حضور عوامل رباینده رادیکال به علت وجود عوامل مداخله گر بر سطح کاتالیست، ازن قادر به واکنش با گروه های هیدروکسیل سطحی موجود بر سطح کاتالیست نخواهد بود و در نتیجه واکنش های بعدی جهت تولید رادیکال های فعال، مختل می شود و کارایی حذف ماده آلی موردنظر کاهش خواهد یافت. توانایی واکنش ترتوتانول با ازن با سرعت 3×10^{-5} مول بر لیتر بر ثانیه و با رادیکال هیدروکسیل با سرعت 6×10^{-5} مول بر لیتر بر ثانیه می باشد [۲۱]. Rahmani و همکاران در مطالعه ای در

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند ازن زنی کاتالیزوری با پامیس اصلاح شده با نیترات منیزیم، به دلیل راندمان بالا در کاهش غلظت رنگ و تأمین استانداردهای زیست محیطی، می تواند به عنوان یک روش مؤثر برای فاضلاب نساجی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین پامیس اصلاح شده به دلیل دسترسی آسان، ارزان بودن و عملکرد قابل توجه می تواند به عنوان یک کاتالیزور کارآمد جهت فرایند ازن زنی استفاده گردد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت مالی از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند

حذف رنگ راکتیو ۱۹۸ با پامیس اصلاح شده در فرایند ازن زنی از مداخله گر ترت بوتانول استفاده نمودند. آن ها گزارش نمودند که فرایند ازن زنی کاتالیزوری به طرز چشمگیری از ترت بوتانول تأثیر می گیرد و مکانیسم اصلی دخیل در فرایند اکسیداسیون غیرمستقیم است [۲۲]. همان طوری که در نمودار ۴ نشان داده شده است قسمت عمده ساختار پامیس خام از کوارتز با فرمول شیمیایی SiO_2 تشکیل شده است که این ساختار بر مبنای آزمایش و مقایسه پیک موجود در منحنی با استفاده از کارت های استاندارد تعیین گردید. مشاهده پیک های جدید در پامیس اصلاح شده در ناحیه ۲۶ و ۳۶ درجه و مقایسه آن ها با کارت استاندارد نیترات منیزیم نشان دهنده این است که پامیس به وسیله نیترات منیزیم اصلاح شده است [۱۴].

References

- [1] Wang J, Li C, Zhuang H, Zhang J. Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO_2 nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control* 2013; 34(2): 372-7.
- [2] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J hazard mater* 2010; 177(1): 70-80.
- [3] Mezohegyi G, van der Zee FP, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *J Env Manag* 2012; 102: 148-64.
- [4] Ulson SMdAG, Bonilla KAS, de Souza AAU. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *J hazard mater* 2010; 179(1): 35-43.

- [5] Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem Eng J* 2016; 294: 298-307.
- [6] Asgari GH, Almasi H, Faradmali J, Ghanbari F, Daraee Z, Akbari S. Optimization of catalytic ozonation process for removal of Reactive Black 5 dye with bone char ash modified with magnesium oxide by Taguchi experimental design. *J mazand univ med sci* 2015; 25(122): 41-8. [Farsi]
- [7] Asgari Gh, Ramavandi B. study of phenol adsorption from wastewater using pumic modified by Mg/Cu bimetallic particles. *J health field* 2014; 4(1): 1-4. [Farsi]
- [8] Moussavi Gh, Khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B-Environ* 2010; 97(1): 160-9.
- [9] Asgari Gh, Faradmali J, Poormohammadi A, Sadrmohammadi M, Akbari S. Taguchi optimization for the removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using electro-Fenton process. *Desalination Wat Treat* 2016; 57: 27331-8.
- [10] Yuan L, Shen J, Chen Z. Catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene over pumice-supported zinc oxyhydroxide. *Wat Sci Technol* 2013; 68(8): 1895-900.
- [11] Ramavandi B, Asgari G, Faradmali J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization. *Korean J Chem Eng* 2014; 12: 1-8.
- [12] Zolfaghari G, Esmaili-Sari A, Anbia M, Younesi H, Amirmahmoudi S, Ghafari-Nazari A. Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *J hazard mater* 2011; 192(3): 1046-55.
- [13] Moussavi Gh, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J* 2009; 152(1): 1-7.
- [14] Asgari G, Rahmani AR, Barjasteh Askari F, Godini K. Catalytic ozonation of phenol using copper coated pumice and zeolite as catalysts. *J res health sci* 2012; 12(2): 93-7.
- [15] Asgari G, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of Reactive Black 5 from Aqueous solution Using Catalytic Ozonation Process with Bone Char. *Jundishapur Sci Med J* 2012; 2: 22-30. [Farsi]
- [16] Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for

- the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem Eng J* 2011; 168(3): 128-39.
- [17] Rahmani AR, Asgari G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Sci J Hamadan Univ Med* 2013; 1(3): 77-85. [Farsi]
- [18] Qi F, Xuc B. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2,4,6-trichloroanisole. *Sep Purif Technol* 2009; 66(1): 405-10.
- [19] Tehrani-Bagha A, Mahmoodi N, Menger F. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* 2010; 260(1): 34-8.
- [20] Erol F, Ozbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chem Eng J* 2009; 139(2): 272-83.
- [21] Zhai X, Chen Z, Zhao S, Wang H, Yang L. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. *J Env Sci* 2010; 22(10): 1527-33.
- [22] Rahmani A, Barjasteh Askari F, Asgari Gh Samadi M. Degradation of reactive red 198 dye by catalytic ozonation using pumice and copper coated pumice. *Fresen Environ Bull* 2012; 21-9.

Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater of Textile Industry in Catalytic Ozonation Process by Pumice Modified by Magnesium Nitrate

Gh. Asgari¹, S. Akbari², J. Faradmal³, H. Almasi⁴, Z. Daraee⁵

Received: 01/05/2016 Sent for Revision: 01/01/2017 Received Revised Manuscript: 28/01/2017 Accepted: 18/02/2017

Background and Objective: Chemical dyes used in the textile wastewater besides having harmful effect on the environment, have carcinogenic and mutagenic effects. Methylene blue has harmful effect on living organisms in short period of exposure. The goal of this study was optimization of the catalytic ozonation process by pumice modified by magnesium nitrate in removal of methylene blue dye based on Taguchi statistical model.

Materials and Methods: In this experimental study ozonation process was in a batch ozonation reactor. The prepared pumice was crushed and pulverized by standard ASTM (American Society for Testing and Materials) sieves at range of 70 mesh, then modified by magnesium nitrate. Effective factors such as reaction time, initial dye concentration, adsorbent dose, and initial pH at 4 different levels were considered using an L-16 Taguchi method. Residual concentration of contaminants was read using a spectrophotometer at a wavelength of 663 nm. Analysis of data was performed using one- way variance and calculation of S/N (signal- to- noise) rate.

Results: The results showed best conditions for removal dye were at contact time of 15 min, pH of 10, dye concentration of 50 mg/l, and adsorbent dosage of 0.7 g/L and efficiency of dye removal was 98%. Analysis of variance results indicated that the reaction time was the most important variable influencing the dye removal percentage with the contribution value of 51.8% and pH was the least important variable influencing the dye removal with the contribution value of 3.8%

Conclusion: The results showed that ozonation process can be a selective method to reduce the concentration of pollutants in textile wastewater effluent.

Key words: Catalytic ozonation, Methylene blue, Magnesium nitrate, Pumice

Fundings: This research was found by Hamedan University of Medical Sciences.

Conflict of Interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Hamedan University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Asgari Gh, Akbari S, Faradmal J, Almasi H, Daraee Z. Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater of Textile Industry in Catalytic Ozonation Process by Pumice Modified by Magnesium Nitrate. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 15(10): 1095-106 [Farsi]

1- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2- MSc of Environmental Health Engineering, expert laboratory, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3- Associate Prof., Dept. of Biostatistics and Epidemiology, Modeling of Noncommunicable diseases Research center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

4- PhD Student Environmental Health Engineering, Student Reacrch Committee Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

5- M.Sc, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Corresponding Author) Tel: (026) 33309001, Fax: (026) 33309001, E-mail: s.akbari26@yahoo.com